

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-84646

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/027
C 0 8 F 2/48
G 0 3 F 7/004
7/028
H 0 1 J 9/02

識別記号

5 0 2

5 0 1

F I

G 0 3 F 7/027

5 0 2

C 0 8 F 2/48

G 0 3 F 7/004

5 0 1

7/028

H 0 1 J 9/02

F

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-252871

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月2日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 佐藤 弘光

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 田沢 賢二

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

(54) 【発明の名称】 無機粉末含有感光性樹脂組成物およびパターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】露光、焼成時においてパターンの収縮を抑え、再現性の高いパターンを形成できる無機粉末含有感光性樹脂組成物およびパターンの形成方法を提供すること。

【解決手段】高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、無機粉末、および有機溶剤を含有する無機粉末含有感光性樹脂組成物において、前記光重合性モノマーがアルキレンオキサイド基を繰り返し単位として、平均2～9有する化合物の(メタ)アクリレートであることを特徴とする無機粉末含有感光性樹脂組成物およびパターンの形成方法。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、無機粉末、および有機溶剤を含有する無機粉末含有感光性樹脂組成物において、前記光重合性モノマーがアルキレンオキサイド基を繰り返し単位として、平均2～9有する化合物の(メタ)アクリレートであることを特徴とする無機粉末含有感光性樹脂組成物。

【請求項2】繰り返し単位の数が平均3～7の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の無機粉末含有感光性樹脂組成物。

【請求項3】無機粉末含有感光性樹脂組成物が厚膜多層回路作製用組成物であることを特徴とする請求項1又は2記載の無機粉末含有感光性樹脂組成物。

【請求項4】高分子バインダー、アルキレンオキサイド基を繰り返し単位として、平均2～9有する化合物の(メタ)アクリレート、光重合開始剤、無機粉末、および有機溶剤を含有する無機粉末含有感光性樹脂組成物を基板上に塗布、乾燥し、活性光線を選択的に照射し、現像して所望のパターンに形成したのち、さらに焼成することを特徴とするパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、例えばIC、LSIなどのエレクトロニクス素子などを高密度に実装して使用する多層セラミック基板などの作製のための厚膜多層化技術に使用される絶縁性セラミック層、インクジェット型プリンターのインクノズル、蛍光表示管やプラズマディスプレイパネルなどの絶縁層や導電層の形成、及び蛍光体パターン作成等に用いられる無機粉末含有感光性樹脂組成物およびパターンの形成方法に関し、特にホトリソグラフィによってパターン形成可能な無機粉末含有感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来、多層セラミック基板などの厚膜多層回路の製造に当っては、アルミナ等で形成したセラミック基板上に金、銀、パラジウムあるいはこれらの合金からなる導電粉末を含有した感光性導電ペースト組成物層を設け、それを露光、現像したのち焼成して所望の回路パターンに形成し、その上にアルミナ、ガラス等の絶縁性物質、および光重合性モノマー、有機バインダー、光重合開始剤、有機媒体の感光性樹脂組成物を主成分として含有する感光性絶縁ペースト組成物層を設け、それを露光、現像し、さらに焼成して所望の絶縁層とする工程が採られている。前記感光性絶縁ペースト組成物としては、例えば特開昭61-158861号公報に記載の特定の粒径を有するセラミック粒子、特定の粒径を有する塩基性無機粉末、光硬化可能な単量体、有機バインダー、光重合開始剤、および有機媒体からなる感光性セラミック被覆組成物などを挙げることができる。

【0003】しかしながら、従来の感光性絶縁ペースト組成物は、ホトリソグラフィによりパターン形成を行う際の露光や焼成時に大きな体積収縮(シュリンク)が起り、それが原因で焼成後のパターンに剥がれやクラックが生じたり、或はパターンが曲がるなどして再現性が低下するなどの問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者等は鋭意研究を続けた結果、高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、無機粉末、および有機溶剤を含有する無機粉末含有感光性樹脂組成物の光重合性モノマー成分を特定のアルキレンオキサイド基を繰り返し単位として平均2～9有する化合物の(メタ)アクリレートとすることで上記問題点が解消できることを見出して、本発明を完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、露光、焼成時のパターンの収縮を抑え、再現性の高いパターンを形成できる無機粉末含有感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】また、本発明は、上記無機粉末含有感光性樹脂組成物を用いたパターンの形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、無機粉末、および有機溶剤を含有する無機粉末含有感光性樹脂組成物において、前記光重合性モノマーがアルキレンオキサイド基を繰り返し単位として、平均2～9有する化合物の(メタ)アクリレートであることを特徴とする無機粉末含有感光性樹脂組成物および該無機粉末含有感光性樹脂組成物を用いたパターンの形成方法に係る。

【0008】本発明の無機粉末含有感光性樹脂組成物は、絶縁性セラミック層、インクジェット型プリンターのインクノズル、蛍光表示管やプラズマディスプレイパネルなどの絶縁層や導電層、及び蛍光体パターンの形成など厚膜多層化技術に用いられる組成物に係るが、上記高分子バインダーとしては、具体的にアクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、N-ブチルアクリレート、N-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレン、アクリルア

ミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどから選ばれた単量体を共重合させることによって得られた共重合体、側鎖にカルボキシ基を有する酸性セルロース変性物、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンとの共重合体、塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン、または塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリロニトリルとスチレンとの共重合体、アクリロニトリルとスチレン、ブタジエンとの共重合体、ポリビニルアルキルエーテル、ポリビニルアルキルケトン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、アセチルセルロースおよびポリビニルブチラール等を挙げることができる。特にセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシエチルメチルセルロースなどのセルロース誘導体や、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、シアノケイ皮酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などカルボキシ基を有するモノマーとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート、グリセロール（モノ）アクリレート、グリセロール（モノ）メタクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート等のモノマーを共重合したアルカリ可溶性アクリル重合体が好ましく使用できる。前記アルカリ可溶性アクリル重合体を用いる場合には、50～250の範囲の酸価を有する高分子バインダーが好ましい。前記酸価が50未満ではアルカリ水溶液での現像が困難となり、また250を超えると塗膜性や分散性が悪くなる。

【0009】上記高分子バインダーの好ましい重量平均分子量は4,000～500,000、特に8,000～150,000の範囲である。分子量が4,000未満では基板への密着性が低下し、また無機粉末の保持性が低下するので好ましくなく、分子量が500,000を超えると現像時間が長時間となるか、或いは現像不能となることがあるため好ましくない。

【0010】光重合性モノマーとしては、アルキレンオキサイド基を繰り返し単位として、平均2～9有する化合物の（メタ）アクリレートが使用される。特にホトリ

ソグラフィによってパターンを形成する場合には、繰り返し単位数が平均3～7であることが好ましい。この光重合性モノマーを使用することで本発明の無機粉末含有感光性樹脂組成物は、露光、焼成時の収縮が抑えられ、再現性の高いパターンが形成できる。前記光重合性モノマーとしては、具体的にはアルキレンオキサイド基を繰り返し単位として、平均2～9有するポリエチレングリコールのモノアクリレート、同様のポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパントラアクリレート、テトラメチロールプロパントラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパントラアクリレート、テトラメチロールプロパントラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートなどを挙げることができる。

【0011】上記光重合性モノマーは、本発明の無機粉末含有感光性樹脂組成物の総量100重量部に対して、30～300重量部の範囲で含有するのがよい。また、前記光重合性モノマー100重量部に対して20重量部を超えない範囲で他のモノマーを添加することができる。添加できるモノマーの一例としてアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレ

ト、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパントトラアクリレート、テトラメチロールプロパントトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、カルドエポキシジアクリレート等を挙げることができる。

【0012】また、光重合開始剤としては、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1-クロロ-4-プロボキシチオキサントン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、o-ベンゾイル安息

香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、α, α-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエートなどを挙げることができる。

【0013】本発明の無機粉末含有感光性樹脂組成物は、上記成分に加えてさらに無機粉末を含有する。前記無機粉末としては、 $PbO-SiO_2$ 系、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $ZnO-SiO_2$ 系、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $BiO-SiO_2$ 系、 $BiO-B_2O_3-SiO_2$ 系のホウ珪酸鉛ガラス、ホウ珪酸亜鉛ガラス、ホウ珪酸ビスマスガラスなどガラス粉末や酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン、酸化ネオジウム、酸化バナジウム、酸化セリウムチペクイエロー、酸化カドミウム、アルミナ、シリカ、マイカ、マグネシア、スピネルなどのNa、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Al等の各酸化物、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $SrAl_{13}O_{19}:Mn$ 、 $CaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $YBO_3:Tb$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ 、 $LuBO_3:Tb$ 、 $GdBO_3:Tb$ 、 $ScBO_3:Tb$ 、 $Sr_6Si_3O_3Cl_4:Eu$ 、 $ZnS:(Cu, Al)$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $Y_2O_3S:Eu$ 、 $ZnS:Zn$ 、 $(Y, Cd)BO_3:Eu$ 、 $BaMgAl_{12}O_{23}:Eu$ 、 $ZnO:Zn$ 、 $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ 、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $CaWO_4:Pb$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 、 $ZnS:(Ag, Cd)$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $Y_2SiO_5:Eu$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ 、 $YBO_3:Eu$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 、 $GdBO_3:Eu$ 、 $ScBO_3:Eu$ 、 $LuBO_3:Eu$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 等の蛍光体粉末、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、銀、金等の金属粉末などが挙げられる。

【0014】上記無機粉末は、高分子バインダー、光重合性モノマーおよび光重合開始剤の総和100重量部に対し50~1000重量部の範囲で含有することができる。

【0015】さらに、塗布性の改善のために有機溶剤を含有することが好ましい。前記溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコール

ジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、イソプロピル-3-メトキシプロピオネート、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸

プロピル、ビルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ベンジルメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等を挙げることができる。

【0016】中でも3-メチル-3-メトキシブタノールは保存時に無機粉末表面に存在する金属イオンと高分子バインダーとの反応を未然に防ぐことができ、粘度変化やゲル化を生ずることなく保存安定性を良好ならしめるため好ましく用いることができる。

【0017】上記有機溶剤は、高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、および無機粉末の総和100重量部に対し8~500重量部の範囲で含有することが好ましく、この範囲が8重量部未満では粘度が高すぎ、均一に混合することや塗布が困難であり、また500重量部を超えると粘度が低下し塗布が困難となることがある。

【0018】上記各成分に加えて、必要に応じて更に染料、重合禁止剤、絶縁抵抗値調整のためのカーボンや金属粒子などの導電性物質、増感剤、可塑剤、界面活性剤、その他の添加剤を添加することができる。増感剤としては、具体的にはエオシンB (C. I. No. 45400)、エオシンJ (C. I. No. 45380)、アルコール可溶性エオシン (C. I. No. 45386)、シアノシン (C. I. No. 45410)、ベンガルローズ、エリスロシン (C. I. No. 45430)、2, 3, 7-トリヒドロキシ-9-フェニルキサンテン-6-オン、およびローダミン6Gなどのキサンテン色素、チオニン (C. I. No. 52000)、アズレA (C. I. No. 52005) およびアズレC (C. I. No. 52002) などのチアジン色素、ピロニンB (C. I. No. 45005)、およびピロニンGY (C. I. No. 45005) などのピロニン色素や3-アセチルクマリン、3-アセチル7-ジエチルアミノクマリンなどのクマリン化合物が挙げられる。また、重合禁止剤としてはヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテル、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、 β -ナフトール等、可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が、界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の各種活性剤等が使用できる。

【0019】次に、本発明の無機粉末含有感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法を示す。

【0020】1) 無機粉末含有感光性樹脂組成物の調製
高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、および無機粉末、有機溶剤、必要により増感剤、重合禁止剤、可塑剤、界面活性剤等を加えて3本ロールミル、ボールミル、サンドミル、ジェットミル等でよく分散、混練して無機粉末含有感光性樹脂組成物を調製する。

【0021】2) 無機粉末含有感光性樹脂組成物の塗布
あらかじめ表面を清浄にしたガラス、セラミック等の無機基板上に調製した無機粉末含有感光性樹脂組成物をスクリーン印刷、バーコート等を用いて乾燥膜厚が10 μ m以上となるように塗布する。特に乾燥膜厚を150 μ m以上とする場合には塗布を複数回繰り返すのがよい。無機粉末含有感光性樹脂組成物の塗布後は、室温にて数時間～数日放置するか、温風ヒーター、赤外線ヒーター中に数十分～数時間入れて溶剤を除去するのがよい。

【0022】3) 露光処理
塗布膜の形成後、所望のパターンを備えたマスクを介して、露光を行う。露光に用いる活性エネルギー線としては紫外線、エキシマレーザー光、エックス線、ガンマ線、電子線が好適である。照射エネルギー線量は20～1000mJ/cm²の範囲が好ましい。

【0023】4) 現像処理
露光処理後、現像液を用いて浸漬法、スプレー法等により現像する。使用する現像液としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミン等の第1級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン、モルホリン、ピペラジン、ピリジン等の環状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒド

ロキシド等のスルホニウムヒドロキシド類、その他コリン等の水溶液が挙げられる。この現像処理により未露光部は除去され、露光されたパターンのみが残留する。

【0024】5) 焼成処理
得られたパターンを乾燥した後、焼成炉中で徐々に温度を上げながら焼成し、高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤等の有機成分を熱分解除去する。焼成温度は使用する無機粉末や基材の種類によって異なるが、400～1800℃の範囲がよい。焼成して得た絶縁パターンの上にさらに導体パターン、絶縁パターンを順次形成することで多層配線パターンが容易に製造できる。

【0025】

【発明の実施の形態】次に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0026】

【実施例】

実施例1、2、 比較例1、2

・無機粉末含有感光性樹脂組成物の調製

カルボキシメチルセルロース10重量部、表1の光重合性モノマーを10重量部、ジエチルチオキサントンを2重量部、メチルヒドロキノン0.1重量部、低融点ガラスフリット（ホウ珪酸鉛ガラス粉末（平均粒径10 μ m））200重量部、および3-メチル-3-メトキシブタノール100重量部を加え、3本ロールミルにて混練した。

【0027】次いで実施例1～2、比較例1～2の無機粉末含有感光性樹脂組成物について、それぞれガラス基板上に乾燥後の膜厚が100 μ mとなるようにスクリーン印刷によりベタ印刷した後、100 μ mライン/200 μ mスペースを再現し得るネガマスクを介し、超高圧水銀灯により800mJ/cm²の紫外線を照射し露光したのち、25℃、0.5%炭酸ナトリウム水溶液により90秒間スプレー現像した。それを80℃で1時間乾燥したのち、電気炉中で550℃で2時間焼成を行った。焼成後、5時間かけて室温まで徐々に冷却した。

【0028】

【表1】

	光重合性モノマー (重量部)	収縮量
		(%)
実施例1	テトラエチレングリコール ジメタクリレート (10)	10
実施例2	テトラエチレンオキサイド変性 トリメチロールプロパン トリアクリレート (10)	8
比較例1	エチレングリコールジ メタクリレート (10)	17
比較例2	トリメチロールプロパン トリアクリレート (10)	25

【0029】上記収縮量は、冷却後のペーストパターンについての平均収縮量を測定した値である。

【0030】

【発明の効果】本発明の無機粉末含有感光性樹脂組成物は、露光、焼成時の収縮量が少なく再現性の高いパターンを形成することができ、例えばLSIなどのエレクト

ロニクス素子などを高密度に実装して使用する多層セラミック基板などの厚膜多層化技術において有効である。特に絶縁性セラミック層やインクジェット型プリンターのインクノズル、蛍光表示管、プラズマディスプレイパネルなどの絶縁層や導電層、蛍光体パターンなどの作成に好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
H01L 21/027

識別記号

FI
H01L 21/30 502R

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)